

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : G01N 27/12</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/03734</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. März 1991 (21.03.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT90/00084</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 29. August 1990 (29.08.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: A 2033/89 29. August 1989 (29.08.89) AT A 571/90 9. März 1990 (09.03.90) AT</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten außer US): AT & S AUSTRIA TECHNOLOGIE & SYSTEM TECHNIK GESELLSCHAFT M.B.H. [AT/AT]; Fabrikgasse 13, A-8700 Leoben (AT). LENZING AKTIENGESellschaft [AT/AT]; Werkstraße 2-4, A-4860 Lenzing (AT).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MITTER, Helmut [AT/AT]; Waldsiedlung 12, A-4202 Hellmonsödt (AT). SCHARIZER, Walter [AT/AT]; Haid 51, A-4210 Gallenkirchen (AT). SÖLLRADL, Herbert [AT/DE]; Forststraße 27, D-8261 Emmerting (DE). ROSSAK, Norbert [AT/AT]; Welsern 22, A-4872 Neukirchen a.d. Vöckla (AT).</p>	<p>(74) Anwälte: KRETSCHMER, Adolf usw. ; Schottengasse 3a, A-1014 Wien (AT).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: USE OF A SWELLABLE PLASTIC AND PROCESS FOR MAKING A RESISTIVE MOISTURE SENSOR</p> <p>(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINES QUELLFÄHIGEN KUNSTSTOFFES, SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES RESISTIVEN FEUCHTIGKEITSSENSORS</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The use of a swellable plastic in which additives like carbon, metal particles or the like are dispersed is proposed for the manufacture of a resistive moisture sensor. In a process for making such a resistive moisture sensor, swellable plastics, especially polyimides and/or copolyimides, are dissolved in a polar solvent like N-methyl pyrrolidone, whereafter conductivity additives like soot are dispersed in the solution and uniformly distributed and then the solution is applied to an inert substrate (1) and dried.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Zur Herstellung eines resistiven Feuchtigkeitssensors wird die Verwendung eines quellfähigen Kunststoffes, in welchem zur Verbesserung der Leitfähigkeit Zusätze, wie Kohlenstoff, Metallstaub od.dgl., dispergiert sind, vorgeschlagen. Bei einem Verfahren zur Herstellung eines derartigen resistiven Feuchtigkeitssensors werden quellfähige Kunststoffe, insbesondere Polyimide und/oder Copolyimide, in einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, gelöst, worauf Leitfähigkeitszusätze, wie z.B. Ruß, in der Lösung dispergiert und homogen verteilt werden und anschließend die Lösung auf einen inerten Träger (1) aufgebracht und getrocknet wird.</p>		

* Siehe Rückseite

Best Available Copy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/AT90/00084

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) [*]		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl.5	G01N 27/12	
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ¹		
Classification System ¹	Classification Symbols	
Int.Cl.5	G01N	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ²		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT³		
Category ⁴	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	US, A, 3848218 (WAKABAYASHI) 12 November 1974; see column 2, line 29- column 4, line 55; column 9, lines 13-34 abstract, figure 1	1,2
Y		5
A		3,4,6-8
X	GB, A, 1464605 (NIPPON SHEET GLASS CO.) 16 February 1977 see page 3, lines 40-90; page 4, lines 71-90; figures 1,2	1,2
A		3,5
Y	US, A, 4761710 (S.G.L. CHEN) 2 August 1988 see column 2, line 46- column 3, line 18 abstract, figures 1-3	5
A		2
A	US, A, 3582728 (P.E. THOMA) 1 June 1971 see column 2, lines 3-74; abstract; figures 1,2	1,2,5
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁴</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
30 November 1990 (30.11.90)		18 December 1990 (18.12.90)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

AT 9000084
SA 39953

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 11/12/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

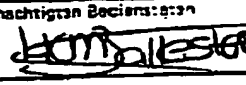
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3848218	12-11-74	JP-A, B, C49067685	01-07-74
		CA-A- 989478	18-05-76
		DE-A- 2347389	28-03-74
		FR-A- 2199886	12-04-74
		GB-A- 1445694	11-08-76
		NL-A- 7312998	22-03-74
GB-A- 1464605	16-02-77	JP-A- 50098390	05-08-75
		JP-A- 50101083	11-08-75
		JP-A- 50126075	03-10-75
		JP-A, B, C50038236	09-04-75
		JP-A, B, C50075480	20-06-75
		DE-A- 2439119	27-02-75
		FR-A, B 2241070	14-03-75
		US-A- 3983527	28-09-76
US-A- 4761710	02-08-88	None	
US-A- 3582728	01-06-71	DE-A, B, C 2010220	17-09-70
		FR-A, B 2034689	11-12-70
		GB-A- 1297014	22-11-72

EPF FORM 60079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/AT 90/00084**

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) ⁵ Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵	G 01 N 27/12	
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierte Mindestprüfung?		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	G 01 N	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ³		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ²		
Art. ¹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	US, A, 3848218 (WAKABAYASHI) 12. November 1974 siehe Spalte 2, Zeile 29 - Spalte 4, Zeile 55; Spalte 9, Zeilen 13-34; Zusammenfassung; Figur 1	1, 2
Y	---	5
A	---	3, 4, 6-8
X	GB, A, 1464605 (NIPPON SHEET GLASS CO.) 16. Februar 1977 siehe Seite 3, Zeilen 40-90; Seite 4, Zeilen 71-90; Figuren 1, 2	1, 2
A	---	3, 5
Y	US, A, 4761710 (S.G.L. CHEN) 2. August 1988 siehe Spalte 2, Zeile 46 - Spalte 3, Zeile 18; Zusammenfassung; Figuren 1-3	5
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beeinträchtigt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
30. November 1990		18. 12. 90
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Beamten:
Europäisches Patentamt		H. Ballesteros 

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	---	2
A	US, A, 3582728 (P.E. THOMA) 1. Juni 1971 siehe Spalte 2, Zeilen 3-74; Zusammenfassung; Figuren 1,2 -----	1,2,5

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

AT 9000084

SA 39953

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 11/12/90.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 3848218	12-11-74	JP-A, B, C49067685	01-07-74
		CA-A- 989478	18-05-76
		DE-A- 2347389	28-03-74
		FR-A- 2199886	12-04-74
		GB-A- 1445694	11-08-76
		NL-A- 7312998	22-03-74
GB-A- 1464605	16-02-77	JP-A- 50098390	05-08-75
		JP-A- 50101083	11-08-75
		JP-A- 50126075	03-10-75
		JP-A, B, C50038236	09-04-75
		JP-A, B, C50075480	20-06-75
		DE-A- 2439119	27-02-75
		FR-A, B 2241070	14-03-75
		US-A- 3983527	28-09-76
US-A- 4761710	02-08-88	Keine	
US-A- 3582728	01-06-71	DE-A, B, C 2010220	17-09-70
		FR-A, B 2034689	11-12-70
		GB-A- 1297014	22-11-72

EPO FORM 1403

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	ES Spanien	MG Madagaskar
AU Australien	FI Finnland	ML Mali
BB Barbados	FR Frankreich	MR Mauritien
BE Belgien	GA Gabon	MW Malawi
BF Burkina Faso	GB Vereinigtes Königreich	NL Niederlande
BG Bulgarien	GR Griechenland	NO Norwegen
BJ Benin	HU Ungarn	PL Polen
BR Brasilien	IT Italien	RO Rumänien
CA Kanada	JP Japan	SD Sudan
CF Zentrale Afrikanische Republik	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SE Schweden
CC Kongo	KR Republik Korea	SN Senegal
CH Schweiz	LJ Liechtenstein	SU Sowjet Union
CM Kamerun	LK Sri Lanka	TD Tschad
DE Deutschland	LU Luxemburg	TG Togo
DK Dänemark	MC Monaco	OUS Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Verwendung eines quellfähigen Kunststoffes, sowie Verfahren zur Herstellung eines resistiven Feuchtigkeitssensors

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung eines quellfähigen Kunststoffes, in welchem zur Verbesserung der Leitfähigkeit Zusätze, wie Kohlenstoff, z.B. Ruß, Metallstaub od.dgl., dispergiert sind, zur Herstellung eines resistiven Feuchtigkeitssensors, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen resistiven Feuchtigkeitssensors.

10

Resistive Feuchtigkeitssensoren, d.h. Feuchtesensoren, die einen elektrischen Widerstand in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit ändern, sind mit Metall- oder Halbleiteroxiden als feuchtigkeitsempfindlichem Material bekannt. Die genannten feuchtigkeitsempfindlichen Materialien kommen hauptsächlich in Form von Sinterkörpern, Keramik, Folien, gebrannten Dickschichtpasten und chemisch abgeschiedenen Belägen zur Anwendung. Derartige Feuchtigkeitssensoren zeichnen sich in den genannten Ausführungsformen durch hohe Empfindlichkeit, d.h. hohe Widerstandsänderung bei Änderung der Feuchtigkeit aus, sind aber nur in geringem Ausmaß stabil und weisen ein relativ träges Ansprechverhalten und insbesondere lange Ansprechzeiten auf. Da das feuchtigkeitsaufnehmende Volumen derartiger Sensoren verhältnismäßig groß ist, läßt sich die träge Ansprechcharakteristik verstehen.

Metall- oder Halbleiteroxid-Feuchtigkeitssensoren weisen darüberhinaus im allgemeinen eine stark nicht-lineare Widerstands-Feuchtigkeits-Charakteristik sowie relativ große Widerstände auf, was den Aufwand in der Auswerteelektronik erhöht. Sensoren der eingangs genannten Art sind beispielsweise aus der DE-PS 16 98 096, DE-OS 27 28 092, der DE-OS 30 24 297, der US-PS 3 453 143 und der DE-AS 29 38 434 zu entnehmen.

35

- 2 -

Die Erfindung zielt nun darauf ab, einen resistiven Feuchte-
sensor zur Verfügung zu stellen, welcher in einfacher Weise
herstellbar ist und sich durch gute Linearität der Wider-
stands-Feuchte-Charakteristik, sowie ein für die Auswertung
5 besonders geeignetes Widerstandsniveau auszeichnet. Erfin-
dungsgemäß wird hiezu vorgeschlagen, einen quellfähigen
Kunststoff, in welchem zur Verbesserung der Leitfähigkeit
Zusätze wie Kohlenstoff, Metallstaub od.dgl., dispergiert
sind, zur Herstellung eines resistiven Feuchtigkeitssensors
10 zu verwenden. Quellfähige Kunststoffe, wie beispielsweise
Polyimide, sind im Zusammenhang mit kapazitiven Feuchtig-
keitssensoren bereits vorgeschlagen worden. Daß sich quell-
fähige Kunststoffe mit entsprechenden, die Leitfähigkeit
erhöhenden Zusätzen für die Herstellung von resistiven
15 Feuchtigkeitssensoren eignen, lag in keiner Weise nahe. Der
Mechanismus für die Funktion eines derartigen quellfähigen
Kunststoffes als Matrix für die Leitfähigkeit erhöhende
Zusätze zur Herstellung eines resistiven Feuchtigkeitssensors
ist keineswegs vollständig geklärt. Die überraschend als
20 relativ linear beobachtete Widerstands-Feuchtigkeits-Charak-
teristik wird darauf zurückgeführt, daß durch das Quellen des
quellfähigen Kunststoffes bei zunehmender Feuchtigkeit der
relative Abstand der die Leitfähigkeit erhöhenden Zusätze
vergrößert wird, so daß eine positive Widerstandsänderung mit
25 steigender Feuchte beobachtet wird. Die Verwendung einer
Polymermatrix aus quellfähigem Kunststoff hat hierbei den
Vorteil, daß mit relativ dünnen Schichten gearbeitet werden
kann, wodurch die Ansprechgeschwindigkeit wesentlich ge-
steigert werden kann, wobei die Tatsache, daß die Grund-
30 leitfähigkeit durch Zusätze, wie Kohlenstoff, z.B. Ruß,
Metallstaub od.dgl., erzielt wird, die Möglichkeit bietet,
resistive Feuchtigkeitssensoren mit für nachgeschaltete
Auswertelektroniken günstigen Widerstandswerten zu erzeugen,
wobei der Widerstandswert in weiten Grenzen einstellbar ist.
35 Überraschend ist vor allem neben der im wesentlichen linearen
positiven Widerstandscharakteristik die hohe Ansprech-

- 3 -

geschwindigkeit, welche eine deutliche Verbesserung bei besonders einfacher Herstellung des Feuchtigkeitssensors mit sich bringt. Mit Vorteil werden für die Herstellung derartiger resistiver Feuchtigkeitssensoren als quellfähiger Kunststoff Polyimide, Copolyimide, Aramide, Polyamide, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polycarbonate, Polysulfone oder Polyethylen eingesetzt, wobei in bevorzugter Weise als Leitfähigkeitszusätze bis zu 50 Gew.-% Graphit oder 3 bis 15 Gew.-% Ruß mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 100 m²/g, insbesondere etwa 1000 m²/g eingesetzt werden. Ein hohes Maß an Stabilität und eine hohe Linearität der Widerstands-Feuchtigkeitscharakteristik läßt sich dadurch erzielen, daß die Leitfähigkeitszusätze mit Dispergiermitteln, wie z.B. Siloxanen, eingebracht werden und eine maximale Teilchengröße von 25 µm aufweisen.

Prinzipiell kann ein derartiger quellfähiger Kunststoff in konventioneller Weise auf ein entsprechendes isolierendes Trägermaterial aufgebracht werden, um die mechanische Stabilität sicherzustellen. Die Sensormasse kann hierbei nach dem homogenen Einbringen von Leitfähigkeitszusätzen durch Schleudern, Tauchen oder Sprühen oder auch Streichen, Drücken od.dgl. aufgebracht werden, wobei insbesondere im Falle der bevorzugten Verwendung von Polyimiden als quellfähigem Kunststoff ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung eines derartigen resistiven Feuchtigkeitssensors im wesentlichen darin besteht, daß quellfähige Kunststoffe, insbesondere Polyimide und/oder Copolyimide in einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, gelöst werden, daß hierauf Leitfähigkeitszusätze, wie z.B. Ruß, in der Lösung dispergiert und homogen verteilt werden, und daß anschließend die Lösung auf einen inerten Träger aufgebracht wird und anschließend getrocknet wird. Für die Lösung von Polyimiden und/oder Copolyimiden in polaren Lösungsmitteln können hierbei auch bereits vollständig imidisierte Materialien Verwendung finden, wodurch sich besonders homogene und

- 4 -

entsprechend dünne Schichten mit entsprechend großer Ansprechgeschwindigkeit erzielen lassen. Die Verwendung polarer Lösungsmittel, welche durch Trocknen entfernt werden können, erlaubt es in einfacher Weise, homogene und dünne Schichten aus quellfähigen Kunststoffen mit den zuvor eingebrachten, die Leitfähigkeit erhöhenden Zusätzen auf einen mechanisch stabilen, inerten Träger aufzubringen. Als isolierendes Trägermaterial kann hierbei in konventioneller Weise Glas, Keramik, oxidierte Silizium-Wafer od.dgl., eingesetzt werden, wobei die Verwendung von Polyimiden in vollständig imidisier-
tem Zustand in einem polaren Lösungsmittel beliebige Schichtstärken mit vollständiger Homogenität erzielen läßt, da beim nachfolgenden Entfernen, insbesondere Abdampfen des Lösungsmittels, keine chemische Reaktion in der Beschichtung abläuft und dadurch die Gefahr der Ausbildung von Inhomogenitäten in der Oberfläche vermieden wird. Auf diese Weise lassen sich auch bei extrem kleinen Schichtstärken reproduzierbare Widerstandswerte einstellen. Mit Vorteil wird erfindungsgemäß für die Trocknung so vorgegangen, daß die Trocknung in wenigstens zwei Stufen vorgenommen wird, wobei in der ersten Stufe bei Temperaturen zwischen 80° und 140°C, insbesondere 120°C, und in jeder weiteren Stufe bei einer um 50 bis 80°C erhöhten Temperatur getrocknet wird, wodurch eine homogene und glatte Oberfläche erzielt wird, welche ein reproduzierbares Ansprechverhalten bei im wesentlichen gleichbleibender Grundeinstellung des Widerstandswertes erzielen läßt. Im Falle von resistiven Feuchtigkeitssensoren entfällt die für kapazitive Sensoren erforderliche, feuchtigkeitsthroughlässige Deckelektrode, so daß vergleichsweise besonders kurze Ansprechzeiten möglich werden. Als polares Lösungsmittel kann im Falle von Polyimiden mit Vorteil Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Sulfolan verwendet werden, wobei eine vollständige Lösung in einem derartigen polaren Lösungsmittel dann sichergestellt werden kann, wenn als Polyimid ein Copolymeres aus 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 60 bis 100 Mol.%

- 5 -

Toluylendiamin (2,4- und/oder 2,6-Isomeres) oder Toluylen-
diisocyanat (2,4- und/oder 2,6-Isomeres) und 0 bis 40 % Mol.-%
4,4-Methylenbis(phenylamin) oder 4,4'-Methylenbis-(phenyl-
isocyanat) und insbesondere ein lineares Polyimid mit einem
5 Gewichtsmittel von 30000 bis 300000 Einheiten und einem
Zahlenmittel von 10000 bis 60000 eingesetzt wird. Ein der-
artiges lineares Polyimid kann aus der Lösung durch Tauchen,
Sprühen oder Schleudern aufgebracht werden und es wird auf
diese Weise sichergestellt, daß die aufgebrachte Schicht über
10 die gesamte Fläche gleichmäßig dick und pinholefrei ist,
wobei die Schichten mit bedeutend geringerer Dicke aufge-
bracht werden können, was insbesondere im Hinblick auf die
Ansprechgeschwindigkeit von besonderer Bedeutung ist.

15 Als lineares Polyimid mit besonders hoher Empfindlichkeit und
gegenüber herkömmlichen Polyimidfilmen verbessertem An-
sprechverhalten wurde ein Copolymer aus 3,3',4,4'-Benzo-
phenontetracarbonsäuredianhydrid und 60 bis 100 Mol.-%
Toluylendiamin (2,4- und/oder 2,6-Isomeres) oder Toluylen-
20 diisocyanat (2,4- und/oder 2,6-Isomeres) und 0 bis 40 % Mol.-%
4,4-Methylenbis(phenylamin) oder 4,4'-Methylenbis-(phenyl-
isocyanat) aufgefunden. Die Verwendung eines derartigen
Copolymers, insbesondere eines derartigen statistischen
Copolymers mit einem Gewichtsmittel von 30000 bis 300000
25 Einheiten und einem Zahlenmittel von 10000 bis 60000 Ein-
heiten, zeichnet sich dadurch aus, daß es in den oben ge-
nannten stark polaren Lösungsmitteln ohne weiteres löslich
ist, wobei die Haftung und insbesondere die Gefahr eines Ver-
rutschens oder Ablösens der nach dem Trocknen ausgebildeten
30 Polyimidschicht vom Trägermaterial mit Sicherheit dadurch
verhindert werden kann, daß vor dem Auftragen der Polyimid-
schicht ein Haftvermittler, insbesondere organofunktionelle
Silane mit einer oder mehreren funktionellen Endgruppen (so
z.B. Aminopropyltriethoxysilan, Aminoethylaminopropyl-
35 trimethoxysilan oder 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan etc.),
aufgebracht wird. Derartige organofunktionelle Silane sind

- 6 -

einfach verarbeitbar und zeigen zu üblicherweise verwendeten Trägermaterialien, wie Glas, Keramik, Metall od.dgl., ebenso wie zu den für die Herstellung der feuchtigkeitsempfindlichen Schicht verwendeten linearen löslichen Polyimiden eine große Affinität. Durch die gute Löslichkeit derartiger organofunktioneller Silane sowohl in wässrigen als auch nicht wässrigen Lösungsmitteln lassen sich insbesondere durch Tauchen, Sprühen oder Schleudern extrem dünne Schichten des Haftvermittlers auf dem Trägermaterial aufbringen, so daß die Gesamtdicke des Sensors durch den Haftvermittler nur unwesentlich vergrößert wird.

Die vollständige Entfernung des polaren Lösungsmittels in mehreren Stufen in den angeführten Temperaturbereichen ergibt eine dünne, homogene Polyimidschicht auf dem Träger und eine gleichmäßige Durchtrocknung des Polyimids über die gesamte Fläche und Tiefe des Bauteiles. Gleichzeitig wird mit einer derartigen Temperaturbehandlung überraschenderweise eine weitere Linearisierung der Widerstands-Feuchtigkeits-Charakteristik erzielt, wobei mit Vorteil die maximale Trocknungstemperatur kleiner 280°C, vorzugsweise mit etwa 260°C, gewählt wird.

Um den Aufwand für die nachfolgende Auswerteschaltung gering zu halten, wird mit Vorteil der spezifische Widerstand des leitfähigen, quellfähigen Kunststoffes auf 0,5 Ω cm bis 50 k Ω cm, insbesondere 5 Ω cm bis 30 k Ω cm eingestellt.

Nach der auf diese Weise vorgenommenen Konditionierung des Polymers durch Trocknung, Erstarrung bzw. gegebenenfalls Aushärtung können die zuvor am Träger vorgesehenen Anschlußkontakte mechanisch, mittels Laser oder durch Plasmaätzen freigelegt werden und der Sensor mit Anschlußdrähten kontaktiert werden.

- 7 -

Die Aufbringung der Polymermatrix kann hierbei unmittelbar auf den Träger oder gegebenenfalls unter Zwischenschaltung eines Haftvermittlers erfolgen, wobei für resistive Sensoren die Elektrodenstruktur auch anschließend über das Polymer durch
5 Aufdampfen oder Sputtern hergestellt werden kann und gegebenenfalls photolithographisch strukturiert werden kann. Bei einer derartigen Ausführung müssen die Anschlußkontakte nicht mehr vom Polymer befreit werden, so daß die Strukturierung des Polymers entfallen kann.

10

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. In dieser zeigen: Fig.1 eine Draufsicht auf eine erste Ausbildungsform eines erfindungsgemäßen Feuchtesensors;
15 Fig.2 einen Schnitt nach der Linie II-II durch den Sensor der Fig.1, und Fig.3 eine abgewandelte Ausführungsform in einer zu Fig.2 analogen Darstellung.

In Fig.1, 2 und 3 ist mit 1 ein isolierender Träger bezeichnet, welcher beispielsweise aus Glas, Keramik, oxidiertem Silizium-Wafer oder anderen elektrisch isolierenden organischen oder anorganischen Trägermaterialien bestehen kann. Auf den gereinigten und getrockneten Träger 1 werden
20 mittels eines Kathoden-Zerstäubungsverfahrens in einem Prozeß zuerst eine Schicht NiCr mit einer Stärke von 200 nm und anschließend eine Schicht Au mit einer Schichtstärke von 150 nm aufgebracht. Diese NiCr-Au-Schicht wird daran anschließend in Form von ineinandergreifenden Kammelektroden 2 und 3 photolithographisch strukturiert.

30

Auf die gereinigte und getrocknete, gegebenenfalls mit einem Haftvermittler behandelte Oberfläche des mit den Elektroden 2 und 3 versehenen Substrats bzw. Trägers wird die Lösung eines im voll imidisierten Zustand noch in polaren Lösungsmitteln
35 löslichen Polyimids oder Copolyimids aufgebracht, welches durch Zugabe von etwa 6% Ruß, bezogen auf den Polyimidanteil

- 8 -

in der Lösung leitfähig gemacht wurde und anschließend getrocknet.

Die dünne Polymerschicht 4 wird anschließend über den Anschlußflächen der Elektrode entweder mechanisch oder durch Plasmaätzen oder mittels Laser entfernt, um ein Kontaktieren der Elektroden 2, 3 mit Anschlußdrähten 5 zu ermöglichen.

Für die durch Zusatz von Ruß oder Graphit leitfähig gemachte Polyimidschicht 4 wird ein lineares Copolymer aus 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 60 bis 100 Mol.-% Toluyldiamin (2,4- und/oder 2,6-Isomeres) oder Toluylen-diisocyanat (2,4- und/oder 2,6-Isomeres) und 0 bis 40 % Mol.-% 4,4'-Methylenbis(phenylamin) oder 4,4'-Methylenbis-(phenylisocyanat) in einem stark polaren Lösungsmittel wie beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Sulfolan eingesetzt. Nach dem Aufbringen eines derartigen statistischen Copolymers mit einem Gewichtsmittel von 30000 bis 300000 Einheiten und einem Zahlenmittel von 10000 bis 60000 wurde das Polyimid bei Temperaturen von über 105°C bis maximal 280°C ansteigend getrocknet, wobei in drei Stufen getrocknet wurde und in jeder der drei Stufen die Temperatur gegenüber der zuvor herrschenden Temperatur um jeweils 50 bis 80°C erhöht wurde. Die Trocknung erfolgte beispielsweise bei 120°C, 190°C und 260°C. Das lineare Polyimid wurde aus der Lösung durch Tauchen, Sprühen oder Schleudern aufgebracht. Prinzipiell ist die Verarbeitung des linearen statistischen Copolyimids für die Herstellung der Polyimidschicht 4 direkt aus der bei der Polykondensation erhaltenen Lösung möglich. Ebenso kann aber das Polyimid zuvor ausgefällt, getrocknet und gelagert werden und erst bei Bedarf eine geeignete Lösung hergestellt werden.

Bei der Ausführungsform gemäß Fig.3 wird auf die gereinigte und getrocknete, gegebenenfalls mit einem Haftvermittler behandelte Oberfläche des Substrats bzw. Trägers 1 die mit

- 9 -

Ruß bzw. Graphit leitfähig gemachte Lösung des Polyimids wiederum durch Schleudern aufgebracht und in einem Umluftofen in drei Stufen bei etwa 120°C, 190°C und 260°C getrocknet.

- 5 Auf die so hergestellte leitfähige, dünne Polyimidschicht 4 wird nachfolgend mittels eines Zerstäubungsverfahrens in einem Prozeß zuerst eine Schicht NiCr mit einer Stärke von 200 nm und anschließend eine Schicht Au mit einer Schichtstärke von 150 nm aufgebracht. Diese NiCr-Au-Schicht wird
10 nachfolgend ebenfalls in Form von ineinandergreifenden Kammelektroden 2, 3 photolithographisch strukturiert und mit Anschlußdrähten kontaktiert.

Besonders geringe Schichtstärken und damit hohe Ansprech-
15 geschwindigkeit sind durch Schleudern und Drücken erhältlich, wobei ein Dickenbereich von 0,3 µm bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 µm bis 2 µm, in Betracht kommt.

20

25

30

35

- 10 -

Patentansprüche:

1. Verwendung eines quellfähigen Kunststoffes, in welchem zur Verbesserung der Leitfähigkeit Zusätze, wie Kohlenstoff,
5 Metallstaub od.dgl., dispergiert sind, zur Herstellung eines resistiven Feuchtigkeitssensors.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als quellfähiger Kunststoff Polyimide, Copolyimide, Aramide,
10 Polyamide, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polycarbonate, Polysulfone oder Polyethylen eingesetzt werden.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Leitfähigkeitszusätze bis zu 50 Gew.-% Graphit oder 3
15 bis 15 Gew.-% Ruß mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 100 m²/g, insbesondere etwa 1000 m²/g eingesetzt werden.
4. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Leitfähigkeitszusätze mit Dispergier-
20 mitteln, wie z.B. Siloxanen, eingebracht werden und eine maximale Teilchengröße von 25 µm aufweisen.
5. Verfahren zur Herstellung eines resistiven Feuchtigkeitssensors, dadurch gekennzeichnet, daß quellfähige Kunststoffe,
25 insbesondere Polyimide und/oder Copolyimide in einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, gelöst werden, daß hierauf Leitfähigkeitszusätze, wie z.B. Ruß, in der Lösung dispergiert und homogen verteilt werden, und daß anschließend die Lösung auf einen inerten Träger (1) auf-
30 gebracht wird und anschließend getrocknet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung in wenigstens zwei Stufen vorgenommen wird, wobei in der ersten Stufe bei Temperaturen zwischen 80° und 140°C,
35 insbesondere 120°C, und in jeder weiteren Stufe bei einer um 50 bis 80°C erhöhten Temperatur getrocknet wird.

- 11 -

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Trocknungstemperatur kleiner 280°C, vorzugsweise etwa 260°C, gewählt wird.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der spezifische Widerstand des leitfähigen, quellfähigen Kunststoffes auf 0,5 Ω cm bis 50 k Ω cm, insbesondere 5 Ω cm bis 30 k Ω cm, eingestellt wird.

10

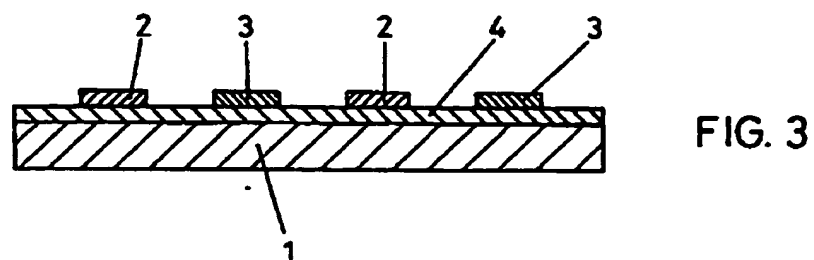
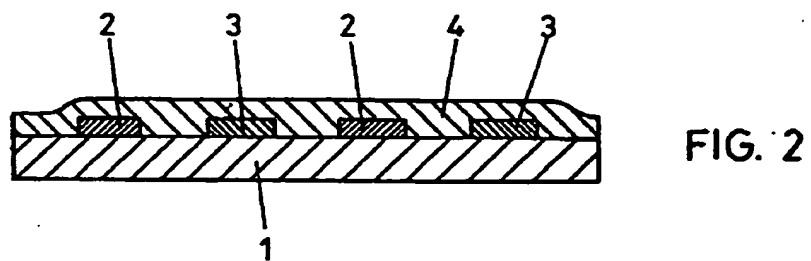
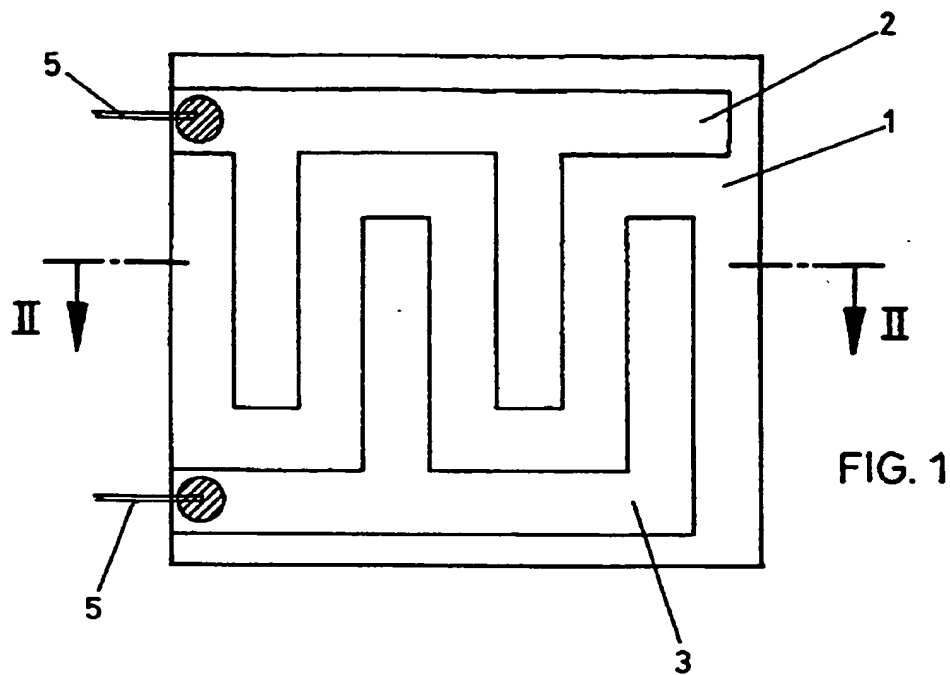
15

20

25

30

35



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.